

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92608

(43) 公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int.Cl.
C 08 L 27/06
B 27 N 1/00
3/02
// C 08 L 27/06
33:10

識別記号

F I
C 08 L 27/06
B 27 N 1/00
3/02

D

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-275282

(71) 出願人 000108214

ゼオン化成株式会社
東京都港区芝公園二丁目4番1号

(22) 出願日 平成9年(1997)9月22日

(72) 著明者 小林 俊哉
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
ゼオン化成株式会社川崎研究所内

(74) 代理人 弁理士 和田 順郎

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 木質感に富み、建材や家具材に適する塩化ビニル系樹脂成形品を、薄内でも加工性良く安定に製造できる塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50～85°Cで、かつ比粘度が1.5～4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7～30重量部、(C) 塩素化ポリエチレン樹脂0.5～30重量部、(D) 热分解型発泡剤0.1～3重量部および(E) 平均粒径50～500μmの木粉20～150重量部を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50～85°Cで、かつ比粘度が1.5～4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7～30重量部、(C) 塩素化ポリエチレン樹脂0.5～3.0重量部、(D) 热分解型発泡剤0.1～3重量部および(E) 平均粒径50～500μmの木粉20～150重量部を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、(F) 可塑剤1～20重量部、(G) 金屑せっけん0.5～1.0重量部および(H) ポリエチレンワックス0.1～5重量部を含有してなる請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は木粉を多量に配合した塩化ビニル系樹脂組成物に関する。詳しくは、木質感に富み、建材や家具材に適する成形品を与えることができ、薄肉の成形においても加工性の良い塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、木材に似た外観や触感を現出する目的で、塩化ビニル系樹脂に木粉を配合して成形することがしばしば行われている。しかし、木粉を相当量配合した塩化ビニル系樹脂組成物は、引張り強さなどの機械的強度が大幅に低下することや、いまだ天然の木質感が実現できていない問題を有している。

【0003】 木目の明瞭化や加工のし易さを改善するため、木粉に加えて尿素樹脂を添加した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている(特開昭60-42007号公報、特開昭60-73807号公報、特開昭60-73808号公報)。また、木粉の他にマイカなどの無機充填剤と、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはABS樹脂を添加した塩化ビニル系樹脂組成物は、機械強度が小さく、耐衝撃性および成形性に優れることが開示された(特開昭60-192746号公報、特開昭60-192747号公報)。しかし、これらによっても木粉の均一混入性に欠け、かつ、成形品の木質感の現出が不十分である。無機粉末やプラスチック粉末を付着させた木粉をプラスチック加工時に配合することによって木粉の均一分散性は大幅に改善されるが(特開平5-177610号、特開平5-261708号)、単にこのような木粉を塩化ビニル系樹脂に配合するのみでは、木質感に富んだ成形品を、殊に薄肉の成形品を押出成形することは困難であった。即ち、塩化ビニル系樹脂100重量部あたりの木粉配合量が30～150重量部の高木粉部数配合の場合、加えて厚みが0.5～3.5mmの薄肉の成形品を押出成形する際に、往々にして成形機内の樹脂圧が変動して一定の品質の成形品を安定

に製造することが困難であった。そのため、高木粉部数配合であって薄内成形品成形時の樹脂圧変動の少ない状態で製造することのできる、即ち加工性の良い塩化ビニル系樹脂組成物の出現が待たれるようになつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の状況に鑑み、本発明の目的は、木質感に富んだ、窓枠などの建材や家具材に適する成形品を与えることができ、薄内成形品の成形においても加工性の良い塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題に対し、塩化ビニル系樹脂に、木粉とともに、特定のメチルメタクリレート系共重合体と塩素化ポリエチレン樹脂を併用して発泡成形することにより上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。すなわち、本発明は、(A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50～85°Cで、かつ比粘度が1.5～4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7～30重量部、(C) 塩素化ポリエチレン樹脂0.5～3.0重量部、(D) 热分解型発泡剤0.1～3重量部および(E) 平均粒径50～500μmの木粉20～150重量部を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。上記塩化ビニル系樹脂組成物は、上記(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分の他に、さらに、(F) 可塑剤1～20重量部、(G) 金屑せっけん0.5～1.0重量部および(H) ポリエチレンワックス0.1～5重量部を含有することが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の組成物において(A)成分として使用される塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルの単独共重合体の他、塩化ビニル単位を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有する共重合体を含む。塩化ビニル共重合体の場合の共単位としては、例えば、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；塩化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、三フッ化塩化エチレンなどのハロゲン化オレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；イソブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリル-3-クロロ-2-オキシプロピルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのアリルエーテル類；アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メチルメタクリレート、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルまたはその酸無水物類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、N-メチロールアクリルア

ミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアクリルアミド類；アリルアミン安息香酸塩、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのアリルアミンおよびその誘導体類などを挙げることができる。以上に例示した単量体は、共重合可能な単量体の一部に過ぎず、近畿化学会会報「ボリ塩化ビニル」日刊工業新聞社(1988年)75~104ページに例示されている各種単量体が使用可能である。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、塩素化ポリエチレンなどの樹脂に、塩化ビニルまたは塩化ビニルと前記した共重合可能な単量体とをグラフト重合したような樹脂も含まれる。

【0007】これらの塩化ビニル系樹脂は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合など、従来から知られているいはれの製造法によって作られてもよい。塩化ビニル系樹脂の平均重合度はJIS K 6721規定の測定法で400~1,500が好ましく、より好ましくは600~1,100の範囲にあるものを好適に使用することができる。塩化ビニル系樹脂の平均重合度が400より小さいと、発泡倍率が上がりにくい傾向があり、逆に1,500より大きいと発泡セルに粗大なものが多く混在するおそれがある。

【0008】本発明において(B)成分として、メチルメタクリレート単量体を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点がそれぞれ50~85°Cおよび50°C以上であるメチルメタクリレート系共重合体が用いられる。該共重合体の分子量の指標となる比粘度は、1.5~4.0である。メチルメタクリレートホモ重合体のガラス転移点は105°Cであるので、(B)成分の共重合体を得るために、メチルメタクリレートの共単量体としてこれよりガラス転移点が十分に低いホモ重合体を与える単量体を選定する必要がある。そのような単量体としては、メチルアクリレート(ホモ重合体のガラス転移点8°C)、エチルアクリレート(同-22°C)、n-ブロピルアクリレート(同-52°C)、n-ブチルアクリレート(同-54°C)、イソブチルアクリレート(同-24°C)、n-オクチルアクリレート(同-65°C)、-2-エチルヘキシルアクリレート(同-85°C)、n-ラウリルアクリレート(同15°C)、n-テトラデシルアクリレート(同20°C)、メトキシエチルアクリレート(同-85°C)、エトキシエチルアクリレート(同-50°C)、シクロヘキシルアクリレート(同15°C)、ベンジルアクリレート(同6°C)などのアクリレート類；n-アミルメタクリレート(同10°C)、n-オクチルメタクリレート(同-20°C)、n-デシルメタクリレート(同-65°C)、n-ラウリルメタクリレート(同-65°C)、n-セチルメタクリレート(同15°C)などのメタクリレート類；ブタジエン、イソブレン

などのジェン類などが挙げられる。これらの(メタ)アクリレートは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、n-ブチルアクリレートが好ましい。

【0009】また、(B)成分の共重合体は、メチルメタクリレート単量体単位を60重量%以上含有し、ガラス転移点が50~85°Cとなる範囲であれば、メチルメタクリレートおよび上記の共単量体と共重合可能な単量体を第三の単量体単位として含有してもよい。このような共重合可能な単量体としては、ステレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどの芳香族ビニル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、シアノ化ビニリデンなどの不飽和ニトリル類；2-ヒドロキシエチルフマレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、モノブチルマレート、グリシジルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0010】(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体の粒子構造は、一段階の重合反応で得られる。粒子内がほぼ均一なポリマー組成であってもよいし、いわゆるコア-シェル構造のように断面毎に異なる重合体組成であってもよい。(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体の粒子構造がコア-シェル粒子の場合、コアとシェルの重量比は1/1~15/1であることが好ましく、コアとシェルのガラス転移点の差は50°C以下であることが好ましい。(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体のガラス転移点は50~85°Cであることが必要で、60~83°Cであることが好ましい。(B)成分のガラス転移点が50°C未満であると夏期に自庫などで保管中に粉末どうしが固着(ブロッキング)を起し易く、また、(B)成分のガラス転移点が85°Cより高いと成形品が発泡不良を起し易い。本発明において、ガラス転移点の測定は示差熱分析計で行なう。

【0011】(B)成分として用いられるメチルメタクリレート系共重合体は、平均分子量の指標として、その0.2g/rを溶解したクロロホルム溶液100mlの25°Cにおける比粘度が1.5~4.0であることが必要で、1.8~3.7の範囲であることが好ましい。上記比粘度の値が1.5未満の場合は成形品の表面が荒れ、かつ、発泡倍率が上がらない。一方、上記比粘度の値が4.0を超えると均一溶融化に時間を要する。比粘度の調節には、重合反応温度の選定、1-オーデシルメルカプタン、四塩化炭素などの連鎖移動剤の使用などの一般的な方法を採用することができる。

【0012】(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体は、木粉を塩化ビニル系樹脂に均一に分散させ、発泡セルの膜強度を保持して破壊され難くする作用を有する。本発明における(B)成分の配合量は、前記(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当り7~30重量部が必要で、好ましくは10~20重量部、より好ましくは12~17重量部である。(B)成分の配合量が7

重量部未満であると、発泡時の膜強度の保持力が弱くなつて発泡セルが破壊され易い。また、配合量が30重量部を越えると溶融粘度が高くなり、発熱が大きくなつて樹脂の熱劣化を起こし易くなつたり、発泡セルの大きさが不均一になり易い。

【0013】本発明に用いられる(C)成分の塩素化ポリエチレン樹脂は、エチレン含有量50重量%以上のポリエチレン系樹脂を塩素化した非結晶性のもので、塩素含有量20～50重量%のものが好ましく、より好ましくは25～45重量%である。塩素含有量が20重量%未満であると発泡セルが粗大になる傾向があり、45重量%を越えると発泡セルが破れて成形品にヒケが生じ易い。ムーニー粘度(MS₁, 100°C)は60～90が好ましく、より好ましくは65～85である。ムーニー粘度が60未満であったり90を越えるものであると塩化ビニル系樹脂やメタクリル酸エチル系樹脂との混合が不均一になる傾向がある。この塩素化ポリエチレン樹脂は木粉を成形品表面から突出するのを防いで均一分散させるとともにトルクの低減等成形加工性を向上する作用を有する。(C)成分の塩素化ポリエチレン樹脂の添加量は、(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当たり、0.5～30重量部であり、3～10重量部が好ましい。添加量が0.5重量部未満であると成形品表面がタルクの突出によりザラザラした状態になり易く、また30重量部を越えると撹拌率を大きくする傾向がある。

【0014】本発明組成物の(C)成分である熱分解型発泡剤としては、熱分解型有機発泡剤または/および熱分解型無機発泡剤が用いられる。前者の例としては、N, N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド類などが挙げられる。また、後者の例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどが挙げられる。本発明には、上記の有機または/および無機の熱分解型発泡剤の群から選択される1種または2種以上を用いることができる。

【0015】本発明においては、ブタン、塩化メチル、トリクロロフルオロメタン、トリフルオロメタン、石油エーテルなどの低沸点の有機化合物を加热、揮発させて発泡剤に用いることは不適当である。発泡セルが粗くなつて成形品が釘止めやビス止めが利き難くなり、建材に向かないおそれがあるからである。本発明における

(D)成分の熱分解型発泡剤の配合量は、(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当たり0.1～3重量部が必要で、好ましくは0.5～1.5重量部である。

(D)成分の配合量が0.1重量部未満であると発泡倍率が小さくて得られる成形品の内部が木質感に欠ける傾向があり、逆に3重量部より多いと成形品表面が荒れたり、表面硬度が低下する傾向がある。

【0016】本発明における(E)成分として、平均粒径50～500μmの木粉が、塩化ビニル系樹脂(A)100重量部あたり30～150重量部、好ましくは35～120重量部、更に好ましくは40～100重量部用いられる。該木粉の配合量が30重量部より少ないと成形品に木質感を発現しにくく、また、150重量部を越えると成形品が脆弱なものとなる。本願発明のように多量の木粉が配合された塩化ビニル系樹脂組成物を用いて、特に薄肉の成形品を加工性よく成形するには、上記のような特定の組成と特定のメチルメタクリレート系共重合体を配台することと、成形加工時における溶融流動性をより良くするために(C)成分である塩素化ポリエチレン樹脂を特定量配合することが有効である。(C)成分の添加により、成形時の樹脂圧の変動が少くなり、例え薄肉の成形においても、安定して操作性よく製造することができる。

【0017】本発明に用いられる木粉の樹種は特に限定されず、杉、ツガ、ラワンなどの針葉樹や広葉樹の木材片、砕屑、鋸屑などの木材を用い得る。これら木材から本発明の(D)成分を得るには、例えば、該木材を粉碎機により平均粒径が500μm以下の比較的丸味を帯びた木粉とするのが好ましい。本発明に用いられる木粉は、特開平5-177810号公報および特開平5-261708号公報に開示されているような硬い小粒子を表面に付着させた木粉であってもよい。硬い小粒子としては、硬度が木粉より大きく、平均粒径が木粉の平均粒径より小さい粒子が用いられる。具体的には、例えば、金属、金屑酸化物および金属塩、無機化合物ならびにプラスチック粒子などが挙げられる。好ましい小粒子は酸化チタン、ニッケル、炭酸カルシウム、シリカ、マイカなどの無機系または金屑系粒子である。硬い小粒子が木粉表面に付着する態様は、木粉への硬い小粒子の突き込みを含む抱き込み結合、突き込み結合された複数の硬い小粒子の相互による突き込み結合などの、硬い小粒子の木粉表面部に対する押しつけ外力による付着であってもよいし、あるいは木粉に接着剤により硬い小粒子を付着させてもよい。この場合は上記の木粉を硬い小粒子1～50重量%と共にポールミルなどに仕込み、窒素雰囲気下など粉塵爆発が防止された条件下に処理する。本発明に用いられる(E)成分の平均粒径は50～500μm、好ましくは30～100μmである。ここに平均粒径とは、粉末を顕微鏡にて目開きに対する累積重量%曲線を得、その50重量%に該当する目開きの値の読みをいう。(E)成分の平均粒径が50μmより小さいと比重が小さくなつて組成物調製のための混合操作性が悪くなり、また500μmより大きいと成形品表面が荒

れ、かつ発泡倍率が低下する。(E)成分中の水分は10重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下である。

【0018】本発明組成物には、上記の各成分に加えて、通常の塩化ビニル系樹脂の加工時に用いられる熱安定剤や滑剤のはか、可塑剤、紫外線吸収剤、耐衝撃強化剤、顔料、充填剤、帶電防止剤などが適宜添加される。可塑剤を本発明組成物の一成分に(F)成分として加えることが好ましい。可塑剤は、前記(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体および(C)成分の塩素化ポリエチレン樹脂とあいまって、多量の木粉が配合される場合でも木粉が均一に分散し、溶融樹脂の流动性を一層向上するのに効果がある。本発明において可塑剤は、従来塩化ビニル系樹脂の加工に可塑剤として慣用されているものであればよく、例えば、ジー(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソノニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレートなどのフタル酸誘導体；ジーハーブチルアジベート、ジ(2-エチルヘキシル)アジベート、ジイソノニルアジベートなどのアジビン酸誘導体；ジー(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジーハーヘキシルアゼレートなどのアゼライン酸誘導体；ジーハーブチルセバケート、ジー(2-エチルヘキシル)セバケートなどのセバシン酸誘導体；ジーハーブチルフマレート、ジー(2-エチルヘキシル)フマレートなどのフマル酸誘導体；トリーカー(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリーカー-オクチルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテートなどのトリメリット酸誘導体；アセチルトリエチルシトレーント、アセチルトリーカー(2-エチルヘキシル)シトレーントなどのクエン酸誘導体；トリキシレニルホスフート、トリス(クロロエチル)ホスフートなどのリン酸誘導体；ジエチレングリコールジベンゾエート、ジブロビレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのグリコール誘導体；グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリブチレートなどのグリセリン誘導体；エポキシ化大豆油、エポキシヘキサヒドロフル酸ジイソデシル、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸デシルなどのエポキシ誘導体；アジビン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フル酸系ポリエステルなどのポリエステル系可塑剤などが例示される。可塑剤は一種用いても、または二種以上を組合せ用いててもよい。可塑剤の添加量は(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部あたり1～20重量部、好ましくは3～10重量部である。

【0019】滑剤の具体例としては、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム、2-エチルヘキソイン酸バリ

ウム、リシノール酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ラウリン酸カドミウム、ステアリン酸鉛、二塩基性フタル酸鉛などの金属せっけん類；n-ブチルステアレート、メチルヒドロキシステアレート、多価アルコール脂肪酸エステル、エステル系ワックスなどの脂肪酸エステル類；ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸などの脂肪酸類；ステアロアミド、オキシステアロアミド、オレイルアミド、ベヘンアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、N,N'-ジステアリルコハク酸アミドなどのアミド化合物；三塩基性硫酸塩、塩基性亜硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛などの無機酸鉛類、ポリエチレンワックスなどが挙げられる。特に、本発明の組成物に(G)成分として上記金属せっけんを塩化ビニル系樹脂100重量部当たり0.5～10重量部添加すると加工性が良くなるので好ましく、1.5～7重量部添加することがより好ましい。これに加えて、さらに(H)成分としてポリエチレンワックス0.1～5重量部添加することは一層加工性を向上し、かつ成形品の機械的強度が上がるので好ましく、0.3～2重量部添加することがより好ましい。

【0020】本発明組成物を調製するには、通常、先ず(D)成分の熱分解型発泡剤を除く(A)、(B)、(C)および(E)成分などを一括してヘンシェルミキサーなどの混合機に投入して、好ましくは激しく攪拌することによって、混合しつつ120～160℃に昇温する。この混合の過程で木粉に吸収されている水分を揮散させる。上記温度に到達したら混合物をクーリングミキサーに移して温度が110～80℃まで下がった時点で(D)成分の熱分解型発泡剤を添加してから混合しつつ冷却する。通常50～60℃程度に温度を下げる。取出された粉末状の混合物をそのまま成形用のコンパウンドとすることができるが、通常、次いで、ペレット化する。ペレット作成の好ましい方法としては、二軸押出機を用い、150～170℃にて、かつペント孔から木粉中の残留水分を排出しつつペレットを製造する方法が挙げられる。

【0021】上記の本発明組成物の調製方法において、ヘンシェルミキサーなどでの当初の混合時に発泡剤を除く全成分を一括投入して混合することにより、離比重が大きく、また顔料などの添加剤が均一に分散した混合物を得ることができる。本発明組成物を用いて、天然木材に似た塩化ビニル系樹脂成形品を得るための成形方法としては、特に制限はないが上記の粉末状コンパウンドまたはペレットを通常押出機にかけて成形する。押出成形の条件としては、一般的塩化ビニル系樹脂の押出成形と同様な条件が採られる。本発明組成物は加工性が良いので、木粉の多い配合の場合や薄肉成形品の成形の場合のように、成形ダイ内に溶融組成物が摩擦変動を受けやすい条件下でも、樹脂圧の変動が少なく、安定した加工操業を行うことができる。

【0022】かくして、得られる押出発泡成形品は均一に分布した微細なセルを有する。通常、セルの平均直径は100μm以下である。また、押出発泡成形品の発泡倍率は1.8～2.5であることが好ましい。発泡倍率が低過ぎると木質感に乏しいものとなり、逆に、発泡倍率が高過ぎると機械的強度が低下する。押出成形品の形状は、建材や家具材などの用途に応じたものとすればよく、一般に板状、シート状、角柱状、円柱状、異形などが挙げられる。

【0023】下記(1)に記載される本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の好ましい実施態様を下記(2)以下に示す。

(1) (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50～85°Cで、かつ比粘度が1.5～4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7～30重量部、(C) 塩素化ポリエチレン樹脂0.5～3.0重量部、(D) 热分解型発泡剤0.1～3重量部および(E) 平均粒径50～500μmの木粉20～150重量部を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【0024】(2) 塩化ビニル系樹脂(A)の平均粒度が400～1,500である上記(1)に記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

(3) メチルメタクリレート系共重合体(B)の比粘度が1.8～3.7である上記(1)または(2)に記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

(4) メチルメタクリレート系共重合体(B)のガラス転移点が60～75°Cである上記(1)～(3)のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

(5) 塩素化ポリエチレン樹脂(C)の塩素含有量が20～50重量%である上記(1)～(4)のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

(6) 塩素化ポリエチレン樹脂(C)のムーニー粘度(MS、100°C)が60～90である上記(1)～(5)のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

(7) 平均粒径50～500μmの木粉(D)の含有量が25～120重量部である上記(1)～(6)のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【0025】(8) 上記(A)、(B)、(C)、(D)および(E)成分の他に、さらに、塩化ビニル系樹脂(A)100重量部あたり(F)可塑剤1～20重量部、(G) 金属せっけん0.5～10重量部および(H) ポリエチレンワックス0.1～5重量部を含有する上記(1)～(7)のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【0026】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物について具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、部数および%は重量基準である。メチルメタクリレ

ート系共重合体A～IおよびKを下記製造例1～10に記載の方法により調製した。なお、共重合体の特性は下記の方法により評価した。

【0027】ガラス転移点

示差熱分析計(SEIKO SSC/520 DSC20)にて測定した。

比粘度

共重合体0.2gを溶解したクロロホルム溶液100mlの25°Cにおける比粘度を求めた。

【0028】凝固性

凝固で得られた粉体50gにカーボン0.05gを添加し、ロータップ30分の粉分析を行い、下記3等級で評価する。

A: 50重量%通過径が150～500μmで、かつ150メッシュ通過量<1重量%

B: 50重量%通過径が150～500μmで、かつ150メッシュ通過量1～5重量%

C: 50重量%通過径が150～500μmで、かつ150メッシュ通過量>5重量%

【0029】凝固粉体の固着性

内径が直径7.7mm、長さ7.5mmの円筒に凝固粉体を自然落す下に充満し、その上に荷重を1分間かけて取り除き、容器を横に倒して1分間以内に粉体のまとまりが崩れるか否かを観察する。崩れる場合は順次荷重を増し、粉体が崩れずに固着する荷重を調べ、下記3等級で評価する。

A: 1000gの荷重でも固着しない。

B: 500～1000gの荷重で固着する。

C: 500gより小さな荷重で固着する。

【0030】メチルメタクリレート系共重合体製造例1
ステンレス製反応器に水150部を入れて脱気後、メチルメタクリレート85部、n-ブチルアクリレート15部、炭素数12～18のアルキル基を有するソジウムアルキルカルボン酸1部および過硫酸カリウム0.1部を添加し、攪拌しつつ反応温度55°Cにて乳化重合を行い、少量サンプリングした反応液の固体分濃度により重合率91%を確認してから反応を終了させ、ラテックスを得た。得られたラテックスを50°Cの1重量%硫酸アルミニウム水溶液に懸濁下で添加し、更に90°Cに加热して塩析、凝固し、脱水、洗浄してから乾燥して共重合体Aを得た。共重合体Aの組成、ガラス転移点、比粘度、重量平均分子量、凝固性および固着性を表1に示す。

【0031】メチルメタクリレート系共重合体製造例2
ステンレス製容器に水150部を入れて脱気し、炭素数12～18のアルキル基を有するソジウムアルキルカルボン酸0.8部、ラウリルアルコール0.8部、ラウロイルバーオキサイド0.2部、メチルメタクリレート65部、2-エチルヘキシルアクリレート35部および1-ドデシルメルカプタン0.3部を仕込んで室温下で

30分混合後ホモジナイザーで均質処理してステンレス製反応器に移送した。反応器を昇温して反応温度を55°Cに維持して重合反応を行い、少量サンプリングした反応波の固形分濃度により重合率90%を確認してから反応を終え、ラックスを得た。メチルメタクリレート系共重合体制造例1と同様に塩析、洗浄、乾燥して樹脂Bを得た。樹脂Bの組成などの試験結果を表1に示す。

【0032】メチルメタクリレート系共重合体制造例3
メチルメタクリレートを90部とし、n-ブチルアクリレート15部の代りにエチルアクリレート10部としたほかはメチルメタクリレート系共重合体制造例1と同様に行い、共重合体Cを得た。共重合体Cの組成などの試験結果を同様に表1に示す。

【0033】メチルメタクリレート系共重合体制造例4
メチルメタクリレートを70部とし、n-ブチルアクリレート15部の代りにエチルアクリレート30部とし、t-ドデシルメルカプタン0.3部を添加したほかはメチルメタクリレート系共重合体制造例1と同様に行い、共重合体Dを得た。共重合体Dの組成などの試験結果を同様に表1に示す。

【0034】メチルメタクリレート系共重合体制造例5
n-ブチルアクリレートに替えてエチルアクリレートを用いたほかはメチルメタクリレート系共重合体制造例1と同様に行い、共重合体Eを得た。共重合体Eの組成などの試験結果を同様に表1に示す。

【0035】発泡成形品の特性を下記の方法により調べた。

1) 発泡セル状態

成形品の切断面を光学顕微鏡にて観察し、下記の4等級で評価する。

A: セルの径が100μm以下の微細かつ均一な状態である。

B: 破壊されて粗くなつたセルが散見される。

C: 破壊されて粗くなつたセルが多い。

D: 破壊されて粗くなつたセルが大部分である。

スクリュウ: L/D = 2.4、圧縮比2.5、回転数30 rpm

設定温度: C₁ = 130°C, C₂ = 140°C, C₃ = 150°C

C₄ = 160°C、ヘッF160°C、ダイス160°C

ダイス: 3mmφペレット×12孔

ランド長さ: 10mm

【0038】こうして得られたペレットを、シリンドー
径40mmの一軸押出機により下記条件にて押出発泡成※

スクリュウ: L/D = 2.4、圧縮比2.5、回転数30 rpm

設定温度: C₁ = 150°C, C₂ = 160°C, C₃ = 165°C

C₄ = 170°C、ヘッF160°C, D₁ = 160°C

D₂ = 160°C

ダイス: 厚み1mm幅×40mmベルト

ランド長さ: 5mm

【0039】

* 2) 成形品表面性状

成形品の表面から目視および指触し、下記の4等級で評価する。

A: 滑らか

B: 若干紋状

C: 紹状

D: 粒状突起が多い。

【0036】3) 成形時の樹脂圧

シリンドー径40mmの一軸押出機で厚み1mm、幅40mmの薄肉ベルトを成形する際の、ダイス先端より15mm手前に設置した圧力計(Dynisco社製)を読む。圧が変動する場合は、その変動する圧力領域を読む。

4) 真比重および成形品比重

JIS K 7112による水中置換法で測定。

5) 成形品発泡倍率

上記測定による比重の値を用い、下式により求める。

発泡倍率 = 真比重 / 成形品比重

6) 抗張力

20 JIS K 7113の1号試験片で引張速度10mm/minで測定する。

【0037】実施例1～5、比較例1～7

表2に示す種類と量の各成分をヘンシェルミキサーにて次の要領でブレンドした。塩化ビニル樹脂、メチルメタクリレート系共重合体、塩素化ポリエチレン樹脂(ただし、比較例7では塩素化ポリエチレン樹脂を添加しない)、木粉、可塑剤、熱安定剤、滑剤、充填剤および顔料を仕込んで混合しつつ水蒸気を揮発させた。温度が上昇して140°Cにならうと混合物をクーリングミキサーに移して混合し、100°Cに温度が低下した時点で発泡剤を添加し、60°Cまで温度を下げた。ただし比較例8では発泡剤を押出成形時に押出機に注入した。得られた粉末状の混合物は、シリンドー径65mmの一軸押出機を用いて下記条件にてペレットにした。なお、ペント孔から木粉に残る水分を揮発させた。

圧縮比2.5、回転数30 rpm

設定温度: C₁ = 130°C, C₂ = 140°C, C₃ = 150°C

C₄ = 160°C、ヘッF160°C、ダイス160°C

ダイス: 3mmφペレット×12孔

ランド長さ: 10mm

【表1】

共 重 合 体	組成質量比				ガラス 転移点 ℃	比 粘 度	凝 固 性	固 着 性
	MMA	EA	n-BA	2-EHA				
A	85	—	15	—	63	3.8	A	A
B	65	—	—	35	46	1.8	A	C
C	90	10	—	—	92	4.0	B	A
D	70	30	—	—	71	1.3	A	A
E	85	15	—	—	65	4.4	B	A

【0040】注

MMA : メチルメタクリレート
 EA : エチルアクリレート
 n-BA : n-ブチルアクリレート

2-EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

ST : スチレン

【0041】

【表2】

実験例		15					16				
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
11	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
12	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
13	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
14	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
15	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
16	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0042]注

*1 ZEST 700L、新第一塗装（株）製、塩化ビニル樹脂、平均重合度680

*2 エラスレン301A、昭和電工（株）製、非結晶性塩素化ポリエチレン樹脂、塩素含有量30%、ムーニー粘度70（MS., 100°C）

*3 酸化チタン粒付着木粉、ミサワテクノ（株）製、E60-T5-3、酸化チタン含有量5重量%、平均粒径60μm、含水率5%

*4 セルユント、（株）シマダ商事製、木粉、平均粒径80μm、水分5重量%

*5 ACPE 6A、アライドケミカル社製

*6 三塩基性硫酸鉛/ステアリン酸鉛複合熱安定剤

*7 炭酸カルシウムCCR、白石カルシウム（株）製、平均粒径0.08μm

*8 カーボンブラック（TPH0012、東洋インキ製造株式会社製）/結合アグレット（TXH4360、同社製）/ビスアゾイエロー（TXH2110、同社製）複合顔料

40 [0043]厚み1mmの薄肉の板を押出成形して各種配合の組成物を比較評価した。本発明の要件を備えた組成物を用いて成形した実験例1～5では、発泡セル状態および表面性状が良好で十分な発泡倍率を有する成形品を、成形時の樹脂圧が比較的低い状態でかつ圧力変動もなく、即ち加工性良く製造された。特に滑剤としてステアリン酸鉛およびポリエチレンワックスを併用すると発泡倍率と抗張力が一層優れた成形品が得られた（実験例1および4）。しかし、メチルメタクリレート系共重合体のガラス転移点が85°Cを越える共重合体Cを用いた50 比較例2では破壊されて粗くなつたセルが多くて陥没状